Über

Merkaptane der Anthrachinonreihe.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität
zu Freiburg im Breisgau

ACAD.
LUDO.BAT.
BIBL.

von

Robert Uhl
aus Nürnberg.

Hof- und Universitätsbuchdruckerei
C. A. Wagner, Freiburg im Breisgau
1911

Dekan:
Geheimrat Prof. Dr. Himstedt.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

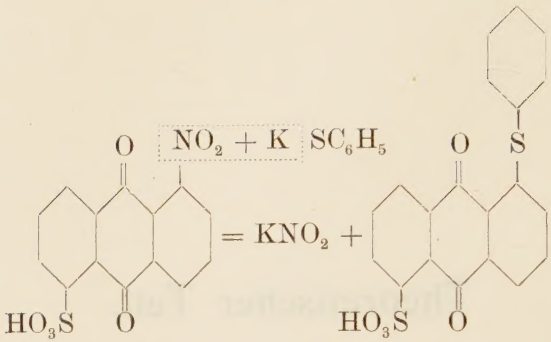
https://archive.org/details/IA41545315_0096

Theoretischer Teil.

Vor mehreren Jahren fand Gattermann, daß die beiden Chloratome des Fluoresceinchlorides leicht durch Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat durch SH-Gruppen ersetzt werden können[1]. Auch ergab sich, daß die Alkalisalze der aromatischen Merkaptane mit dem Fluoresceinchlorid äußerst leicht reagieren, wobei die aromatischen Äther des Dithiofluoresceins entstehen. Nach dem deutschen Reichspatent Nr. 75054 ist nun auch die Nitrogruppe im 1-Nitroanthrachinon beweglich. Mittelst alkoholischem Kaliumsulfhydrat gelang aber hier der Ersatz der Nitrogruppe durch SH nicht; es vollzog sich nur eine einfache Reduktion zum Amin. Die Einwirkung von Alkalisalzen aromatischer Merkaptane führte jedoch zum Ziele, indem hierbei die Nitrogruppe durch den Merkaptanrest ersetzt wurde, wobei die aromatischen Äther von Anthrachinonmerkaptanen sich bildeten.

Mir wurde nun die Aufgabe gestellt, die Nitrogruppe in Nitroanthrachinonsulfosäuren durch den Merkaptanrest verschiedener Merkaptane zu ersetzen nach der Gleichung:

[1] B. **32**, 1127.



Zu diesem Zwecke stellte ich in der später näher zu beschreibenden Weise zunächst aus α-anthrachinonsulfosaurem Kali 1—5- und 1—8-Nitrosulfosäure her. Allgemein zeigte sich, daß die 1—5-Stellung die beweglichere ist; in der 1—8-Stellung verlief die Reaktion in alkalischer Lösung in nur geringem Maße. Diese Beobachtung stimmt mit der schon früher von Gattermann gefundenen Tatsache überein, daß wohl im 1—5-Dinitroanthrachinon beide Nitrogruppen, nicht aber im 1—8-Dinitroanthrachinon durch den Rest aromatischer Merkaptane ersetzt werden können. Fernerhin wurde gefunden, daß in den Fällen, in denen sich das Merkaptan leicht zum Disulfid oxydiert, in geringerer oder größerer Menge die Anthrachinonnitrogruppe zur Aminogruppe reduziert wird. Besonders 1—8-Nitroanthrachinonsulfosäure zeigte sich der Reduktion sehr zugänglich. In Form der Kalisalze kristallisieren die Thioäther der Anthrachinonsulfosäuren sehr gut. Der Zersetzungspunkt dieser Salze liegt oberhalb 300°. Die Vergleichung der Ausbeuten lehrt, daß Phenyl- und Tolylmerkaptan sowie Thiosalicylsäure die besten Resultate gaben, während Nitrophenylmerkaptan nur ungenügend einwirkte. Benzyl-

merkaptan erwies sich in der 1—5-Reihe wie ein aromatisches Merkaptan; in der 1—8-Reihe versagte es gänzlich. Mit dem aliphatischen Äthylmerkaptan gelang der Ersatz der Nitrogruppe selbst in 1—5-Nitrosulfosäure nicht. Zum Vergleiche wurden in dieser beweglichen Stellung Versuche mit Substanzen angestellt, welche keine Merkaptane sind, wohl aber eine SH-Gruppe enthalten, so mit Xanthogensäure und Thioharnstoff. Hierbei wurde lediglich eine Reduktion der Nitrogruppe festgestellt. In beiden Fällen wurde das 1—5-aminoanthrachinonsulfosaure Kali abgeschieden und, da es durch einen Schmelzpunkt nicht erkenntlich ist, durch Analyse charakterisiert.

Es erübrigt noch, die färbenden Eigenschaften der Thioäther von Anthrachinonsulfosäuren zu besprechen. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den einzelnen Verbindungen besteht nicht. Alle ziehen in schwach essigsaurer Flotte nach kurzer Zeit auf Wolle mit einem großen Egalisierungsvermögen. Orange ist der vorherrschende Ton. Nach der schon früher von Gattermann aufgestellten Gesetzmäßigkeit ist auch hier in der 1—8-Reihe die Farbe gegenüber der 1—5-Reihe etwas vertieft. Die Anwesenheit der Methyl- und Carboxylgruppe ändert die Farbe nur wenig, dagegen bedingt die Nitrogruppe ein leuchtendes Gelb und die Aminogruppe eine Verschiebung nach einem rötlichen Braun. Interessant ist die Farbe der Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure. Während die festen Substanzen gelb bis orange gefärbt sind, zeigt 1—8-Thiotolyläther ein reines Blau, beim entsprechenden Phenyläther hat das Blau einen Stich in das Rote und bei den 1—5-Verbindungen ist eine noch deutlichere Verschiebung nach

Rot wahrzunehmen. Die Anwesenheit der Amino- und Nitrogruppe drängt wieder das Blau mehr zurück. Die Lösung des 1—5-Thiobenzyläthers und der 1—5-Thiosalicylsäure ist rotbraun.

Einen Merkaptanäther des Anthrachinons zu verseifen, ist bis jetzt nicht gelungen; um also ein Merkaptan zu erhalten, mußte zu anderen Mitteln gegriffen werden. Dies gelang nach einer Methode, die von Gattermann aufgefunden worden ist. Während in anderen Reihen Rhodanide aus den entsprechenden Diazoverbindungen nur mittelst der Sandmeyerschen Reaktion, das heißt unter Zuhilfenahme von Kupferrhodanür gewonnen werden können, zeigte Gattermann, daß der Ersatz der Diazogruppe durch Rhodan in der Anthrachinonreihe schon beim bloßen Kochen der Diazorhodanide in wässeriger Lösung stattfindet, eine Reaktion, die ihre Analogie nur in dem Verhalten der Diazojodide hat. Die Aufspaltung der Rhodanide zu den Merkaptanen konnte mit den üblichen Reagentien nicht erreicht werden, ohne daß zugleich an der CO-Gruppe Reduktion stattfand. Deshalb war es von Wichtigkeit, daß Gattermann in dem alkoholischen Kali ein treffliches Mittel zur Verseifung der Rhodanide fand. Versetzt man die so erhaltenen alkoholisch-alkalischen Lösungen der Merkaptide mit Wasser und säuert an, so fallen die Merkaptane in Form gefärbter Niederschläge aus, die sich gewöhnlich schnell zu Disulfiden oxydieren.

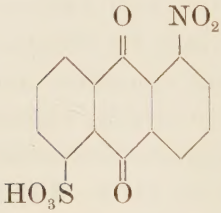
Mir war nun die Aufgabe gestellt, neben den eingangs erwähnten Sulfosäuren des Anthrachinons weitere wasserlösliche Sulfid- und Disulfidfarbstoffe darzustellen. Zu diesem Zweck führte ich die Carboxylgruppe in den Anthrachinonkern ein. Schon im Jahre 1875 hat

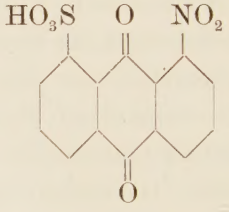
C. Liebermann gemeinsam mit von Rath[1] Anthrachinoncarbonsäure durch Oxydation von Anthracencarbonsäure erhalten, die aus Anthracensulfosäure und Blutlaugensalz dargestellt wurde. Späterhin arbeitete er diese Methode zusammen mit B. Pleus[2] weiter aus. Die gleiche Säure erhielten Graebe und Leonhardt[3] aus Benzoylphtalsäure durch Schwefelsäure als Wasser abspaltendes Mittel. Neuerdings griff F. Ullmann dieses Gebiet wieder auf. Gemäß der D. R.-Patentanmeldung von F. Ullmann U. 3733 IV/12 o. l. wird Aminoanthrachinon diazotiert, die Cyangruppe nach der Sandmeyerschen Reaktion mit Kupfercyanür eingeführt und das erhaltene Cyanid mit Schwefelsäure verseift, wodurch die freie Anthrachinoncarbonsäure erhalten wird. Anschließend an letztere Darstellungsweise führte ich 1—4-Diaminoanthrachinon über das Halbdiazosulfat und das 1—4-Aminocyanid in die 1—4-Aminocarbonsäure über, aus der dann, wie oben angegeben, die entsprechende Rhodan-, Merkaptancarbonsäure usw. gewonnen wurde. Die Einzelheiten sind im folgenden Teil zu finden.

[1] B. **8**, 246. [2] B. **37**, 646.
[3] A. **290**, 217—238.

Experimenteller Teil.

1—5- und 1—8-Nitroanthrachinonsulfosäure.





Als Ausgangsmaterial für eine Reihe von Thioäthern des Anthrachinons diente das mir von den Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer u. Co. in Elberfeld gütigst zur Verfügung gestellte α-anthrachinonsulfosaure Kali. Dies wurde nach Robert E. Schmidt[1] nitriert, wobei man die 1—5- und 1—8-Nitroanthrachinonsulfosäure erhält. Obige Substanz (50 g) wurde in konzentrierter Schwefelsäure (380 g) gelöst und mit rauchender Salpetersäure (25 g) versetzt. Rührt man die Mischung 6—8 Stunden lang bei einer Temperatur von 80—90°, so scheidet sich 1—5-Säure ab, während 1—8-Säure in Lösung bleibt. Nach dem Abkühlen saugt man über Asbest ab. Das Filtrat wurde auf Eis gegossen. Erst nach längerem Stehen erhält man dann die freie 1—8-Nitroanthrachinonsulfosäure. Die freien Säuren können aus Wasser um-

[1] B. 37, 71.

kristallisiert werden; zweckmäßig führt man sie aber durch Lösen in heißem Wasser und Versetzen mit einer heißen Chlorkalilösung in die ziemlich schwer löslichen charakteristischen Kaliumsalze über.

Das direkte Ausgangsmaterial zu den Thioäthern des Anthrachinons, die in den folgenden Seiten näher beschrieben werden, bildeten die Kaliumsalze der Nitrosulfosäuren. Aus diesem Grunde wurden sie näher untersucht. Das der 1—5-Nitroanthrachinonsulfosäure kristallisiert aus heißem Wasser in Form von großen, gelben, scharfkantig begrenzten, rhombischen Blättchen mit einem Molekül Kristallwasser. Sie sind sehr beständig und zersetzen sich erst oberhalb 300°. Zum Zwecke der Kristallwasserbestimmung wurden die Kristalle bei 200° im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht erhitzt.

Das leichter lösliche Kaliumsalz der 1—8-Säure dagegen kristallisiert aus heißem Wasser in Form gelber Nädelchen, die, da weniger beständig, sich nach einiger Zeit rötlich färben. Die Kristalle enthalten kein Kristallwasser, sind aber stark hygroskopisch.

Analyse des 1—5-Salzes:

0,2316 g gaben 7,6 ccm Stickstoff bei 24° und 747 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_6O_7NSK + H_2O$	(Mol.-Gew. 389,24)
N 3,60 %	3,60 %.

0,4016 g ergaben 0,0190 g Gewichtsverlust.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 4,63 %	4,73 %.

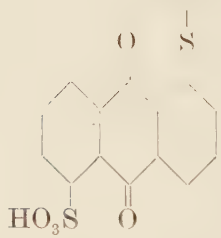
Analyse des 1—8-Salzes:

0,3165 g gaben 10,4 ccm Stickstoff bei 25° und 741 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_6O_7NSK$	(Mol.-Gew. 371,23)
N 3,77 %	3,55 %.

Darstellung der Thioäther aus Nitroanthrachinonsulfosäuren.

1-Thiophenyläther der 5-Anthrachinonsulfosäure.



In einer geräumigen Kasserolle wurde 1—5-nitroanthrachinonsulfosaures Kali (5 g) und Kaliumhydroxyd (2 g) mit heißem Wasser (450 ccm) in Lösung gebracht. Nun wurde Phenylmerkaptan (2,5 g) zusammen mit 5 %igem alkoholischen Kali (ca. 6 ccm) in die gelinde siedende Lösung unter Rühren langsam eingetragen. Es wurde dann noch etwa 5 Minuten unter beständigem Rühren weiter erhitzt, wobei die ursprünglich gelbe Farbe einer dunklen, braunen Platz machte. Während des Abkühlens

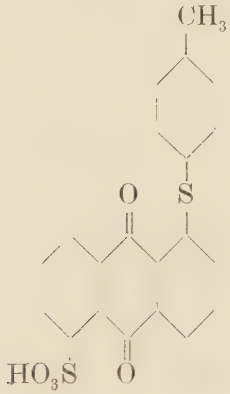
fällt der Phenyläther kristallinisch aus, wogegen geringe Mengen dunkelrotes aminoanthrachinonsulfosaures Kali in Lösung bleiben. Doch konnte der Anthrachinonthiophenyläther nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Äther in guter Ausbeute erhalten werden. Sie betrug 98,5% der Theorie. In langen rotgelben Nadeln von schönem Glanze gewinnt man ihn durch Umlösen aus heißem Wasser (ca. 1 : 1000). In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Kristalle mit violetter Farbe. Auf Wolle zieht diese Verbindung, wie bereits in der Einleitung erwähnt, in schwach essigsaurer Flotte leuchtend orange.

Analyse:

0,1546 g gaben 0,1676 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{11}O_5S_2K$	(Mol.-Gew. 434,33)
S 14,77%	14,89%.

1-p-Thiotolyläther der 5-Anthrachinonsulfosäure.



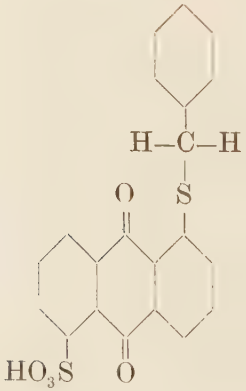
Dieser Äther wird wie der eben beschriebene Phenyläther in ganz analoger Weise erhalten. Man läßt auf 1—5-nitroanthrachinonsulfosaures Kali (5 g) p-Thiokresol (2 g) einwirken. Auch hier ist schon das Rohprodukt kristallinisch und die Ausbeute gut, nämlich 95 % der Theorie. Die Nebenprodukte, welche in der Einleitung besprochen wurden, konnten ihrer geringen Menge wegen nicht isoliert werden. Aus heißem Wasser (ca. 1 : 1000) erhält man die Verbindung in Form von glänzenden goldgelben Nadeln. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ein schwach rotstichiges Blau, während die Ausfärbung auf Wolle orange ist.

Analyse:

0,1226 g gaben 0,1274 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{13}O_5S_2K$	(Mol.-Gew. 448,34)
S 14,31 %	14,28 %.

1-Thiobenzyläther der 5-Anthrachinonsulfosäure.



Auch diese Verbindung wird wie der eingangs beschriebene Phenyläther dargestellt. Die Mengenverhältnisse werden wie oben bei dem isomeren Tolyläther gewählt. Dann beträgt die Ausbeute des kristallinischen Rohproduktes 80% der Theorie. Durch Umlösen in heißem Wasser (ca. 1 : 1000) gewinnt man goldgelbe Nädelchen mit 2 Molekülen Kristallwasser. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich mit rotbrauner Farbe auf, während die Ausfärbung auf Wolle gelb ist.

Analyse:

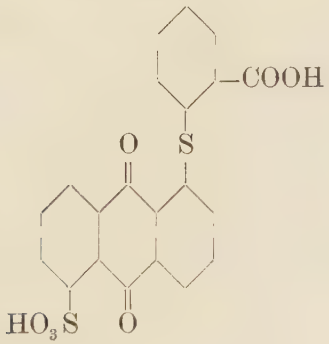
0,1173 g gaben 0,1133 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{13}O_5S_2K + 2\,H_2O$	(Mol.-Gew. 484,37)
S 13,24%	13,27%.

0,1239 g ergaben 0,0093 g Gewichtsverlust bei 140 bis 150°.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O 7,44%	7,51%.

1-Thiosalicylsäurederivat der 5-Anthrachinonsulfosäure.



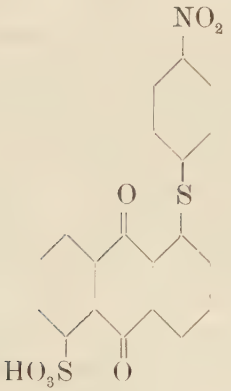
1—5-nitroanthrachinonsulfosaures Kali (5 g) wurde in heißem Wasser (350 ccm) gelöst und in die gelinde siedende Lösung eine Mischung von Thiosalicylsäure (2,3 g) und Kaliumhydroxyd (3 g) in heißem Wasser (20 ccm) langsam eingetragen. Nun kann man einen Farbenumschlag von hellgelb in rotbraun beobachten. 20 Minuten wurde noch gekocht und dann heiß mit konzentrierter Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wobei ein orangefarbiger Niederschlag ausfällt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug 81 % der Theorie, berechnet auf das Kaliumsalz der Sulfosäure. Daß tatsächlich Kalium in der Substanz vorhanden ist, kann man leicht an dem Rückstand bei der Verbrennung nach Dennstedt feststellen. Durch Umlösen in heißem Wasser (ca. 1 : 20) erhält man die Substanz mit einem Verlust von ca. 50 % in Form von orange gefärbten, mikroskopisch kleinen Blättchen. Diese sind schwer löslich in Alkohol, nahezu unlöslich in Xylol, dagegen leicht in Pyridin. Die Ausfärbung auf Wolle ist orange und die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure rotbraun.

Analyse:

0,1395 g gaben 0,1337 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{12}O_7S_2K$ (Mol.-Gew. 479,34)	
S 13,38 %	13,17 %.

1-p-Nitrothiophenyläther der 5-Anthrachinonsulfosäure.



Zunächst wurde nach den Angaben von Klotzsch[1] p-Nitrophenylmerkaptan dargestellt. Dann wurde einmal in einer genügend großen Kasserole 1—5-nitroanthrachinonsulfosaures Kali (5 g) und Kaliumhydroxyd (1 g) in heißem Wasser (400 ccm) und dann ebenfalls in heißem Wasser (70 ccm) frisches p-Nitrophenylmerkaptan (5 g) zusammen mit Kaliumhydroxyd (2 g) gelöst. Letzteres wurde im Laufe einer halben Stunde durch ein Faltenfilter warm in die gelinde siedende Lösung eingetragen, die sich in der Kasserole befand. Unter beständigem Rühren konnte man das Auftreten einer dunklen braunen Mischfarbe der verschieden gefärbten Reaktionsprodukte beobachten. Die eben angeführte Arbeitsweise wurde nach vielen Versuchen als die beste befunden. Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zeigt

[1] H. Klotzsch, Freiburger Dissertation 1906.

das p-Nitrophenylmerkaptan ein großes Bestreben, sich zum Disulfid zu oxydieren, wodurch dann die Nitroanthrachinonsulfosäure zur Aminoanthrachinonsulfosäure reduziert wird.

Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und so eine Substanz (3 g) erhalten, die im Gegensatz zu den anderen Thioäthern stark verunreinigt war. Hierauf wurde sie in heißem Wasser (800 ccm) umgelöst, wobei man das beigemengte Disulfid des p-Nitrophenylmerkaptans leicht abscheiden konnte. So wurden nur 17% der Theorie von dem kristallisierten Stoff erhalten. Um ihn analysenrein zu erhalten, mußte er nochmals aus heißem Wasser (ca.1:800) umkristallisiert werden, wobei man wieder einen Verlust von ca. 30% hat.

Läßt man die erste Mutterlauge längere Zeit stehen, so scheiden sich feine dunkle Nadeln ab. Nach dem Umlösen in heißem Wasser wurden sie analysiert und so als 1—5-aminoanthrachinonsulfosaures Kali charakterisiert.

Der Nitrophenylthioäther kristallisiert in Form von gelben breiten Nadeln. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rotbraun gefärbt, wogegen die Ausfärbung auf Wolle ein leuchtendes Gelb zeigt.

Analyse:

0,1193 g gaben 0,1178 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{10}O_7NS_2K$ (Mol.-Gew. 479,33)	
S 13,38%	13,57%.

0,2885 g gaben 7,7 ccm Stickstoff
bei 24° und 742 mm Druck.

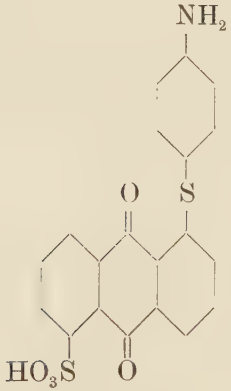
Berechnet:	Gefunden:
N 2,92%	2,92%.

Analyse des Nebenproduktes:

0,1228 g gaben 0,0792 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_8O_5NSK + H_2O$ (Mol.-Gew. 359,26)	
S 8,93%	8,86%.

1-p-Aminothiophenyläther der 5-Anthrachinonsulfosäure.



Der p-Aminothiophenyläther wurde aus der entsprechenden Nitroverbindung durch Reduktion mittelst Schwefelnatrium ($Na_2S + 9\,H_2O$) in schwach alkalischer Lösung gewonnen. Fein pulverisiert wurde 1-Nitrothiophenyläther der 5-Anthrachinonsulfosäure (0,5 g) in die

gelinde siedende Lösung von Schwefelnatrium (2 g) in Wasser (50 ccm) langsam eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde braun, und im Laufe einer Viertelstunde schied sich ein dunkler Kristallbrei ab, der aus Nadeln des Amins bestand. Schließlich wurde wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt, nochmals aufgekocht und langsam erkalten gelassen. Hierauf wurde abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Auf diese Weise ergab sich eine Ausbeute von 64 %. Aus heißem Wasser (ca. 1 : 130) kristallisiert der Stoff in Form von schönen braunen Nadeln, nur wenig heller als das 1—5-aminoanthrachinonsulfosaure Kali. Er ist hygroskopisch. Da die Aminogruppe nicht am Anthrachinonkern haftet, verhält sich die Base wie ein Phenylamin, so läßt sich z. B. aus ihr das Rhodanid nur vermittelst Kupfercyanür oder Kupferpulver und Cyankali darstellen, was, wie Gattermann fand, bei einem diazotierten Anthrachinonamin nicht notwendig ist. Die Auflösung dieser Substanz in konzentrierter Schwefelsäure ist rotviolett, die Ausfärbung auf Wolle dagegen bräunlich gelb.

Analyse:

0,1938 g gaben 5,3 ccm Stickstoff bei 20° und 750 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{12}O_5NS_2K$ (Mol.-Gew. 449,35)	
N 3,12 %	3,07 %.

1-Thiophenyläther der 8-Anthrachinonsulfosäure.

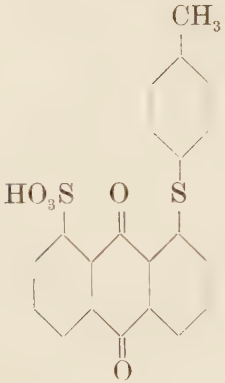
Die Darstellung des Phenyläthers in der 1—8-Reihe ist im wesentlichen von der der entsprechenden 1—5-Verbindung nicht verschieden. Es wurde 1—8-nitroanthrachinonsulfosaures Kali (1 g) und Kaliumhydroxyd (0,5 g) in heißem Wasser (60 ccm) gelöst und Phenylmerkaptan (0,5 g) in die Lösung eingetragen. Die Ausbeute belief sich auf 68,5 % der Theorie. Hier fand also der Ersatz der Nitrogruppe, wie bereits in der Einleitung erwähnt, nicht so gut statt wie in der 1—5-Reihe; sie wurde viel mehr reduziert, denn die Mutterlauge zeigte die tiefe blaurote Farbe des 1—8-aminoanthrachinonsulfosauren Kalis. Durch Umlösen in heißem Wasser gewinnt man den Äther in Form von dünnen orangefarbigen, ziemlich verzahnten Nädelchen (ca. 1:30). In Alkohol ist die Substanz etwas löslich, und die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ein rotstichiges Blau, während die Ausfärbung auf Wolle orange ist.

Analyse:

0,1175 g gaben 0,1259 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{20}H_{11}O_5S_2K$ (Mol.-Gew. 434,33)	
S 14,77 %	14,72 %.

1-p-Thiotolyläther der 8-Anthrachinonsulfosäure.



Zur Gewinnung des Thiotolyläthers in der 1—8-Reihe wurde ähnlich wie in der 1—5-Reihe verfahren. Es wurde 1—8-nitroanthrachinonsulfosaures Kali (3 g) und Kaliumhydroxyd (0,5 g) in heißem Wasser (130 ccm) gelöst und mit p-Thiokresol (2 g) versetzt. Nur in einer Ausbeute von 41 % konnte die Substanz kristallinisch gewonnen werden, was, wie bereits in der Einleitung erwähnt, von der leichten Reduzierbarkeit der 1—8-Nitroanthrachinonsulfosäure kommt.

Nach längerem Stehen der durch 1—8-Aminoanthrachinonsulfosäure blaurot gefärbten Mutterlauge schied sich ein Teil des gebildeten Disulfides von p-Thiokresol als gelblicher Niederschlag ab, das durch seine Reduzierbarkeit zu Thiokresol als solches erkannt wurde.

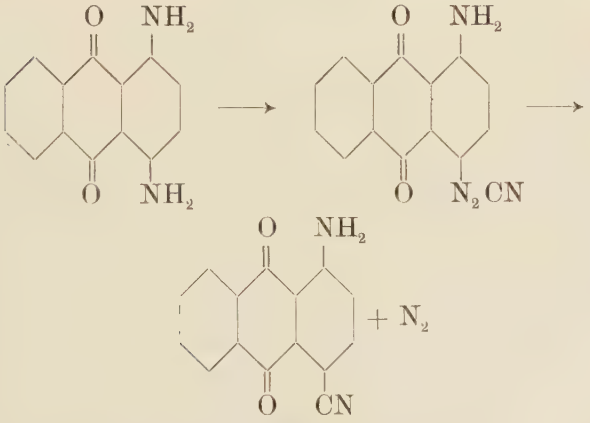
Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser (ca. 1 : 1000) wurde der Äther in Form von ziegelroten Nadeln erhalten. Er löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rein blau auf; die Ausfärbung auf Wolle ist orange.

Analyse:

0,1169 g gaben 0,1227 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{13}O_5S_2K$. (Mol.-Gew. 448,34)	
S 14,31 %	14,42 %.

Darstellung des 1—4-Aminocyananthrachinons aus 1—4-Diaminoanthrachinon.



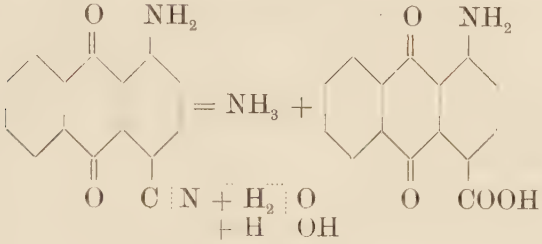
Zunächst wurde mit einigen Ergänzungen zu den Angaben von A. Suchier[1] 1—4-Diaminoanthrachinon, welches ich ebenfalls der Güte der Farbenfabriken vormals Fr. Bayer & Co. zu Elberfeld verdanke, halb dia-

[1] A. Suchier, Freiburger Dissertation 1910.

zotiert. Man löst letzteres (50 g) in konzentrierter Schwefelsäure (300 ccm) auf und gibt dann so viel Eisstücke hinzu, bis eine nicht zu dicke Suspension des hellroten monoschwefelsauren Salzes erhalten wird. Unter beständigem Rühren und Kühlen mit Eiswasser bringt man im Verlaufe von $^3/_4$ Stunden eine wässerige Lösung von Natriumnitrit (12 g) mit einem Tropftrichter unter die Oberfläche der Mischung. Nach $2^1/_2$ Stunden wird die Diazoverbindung abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Bei vorsichtigem Arbeiten gelingt es fast quantitativ, halb zu diazotieren. Eine Probe muß sich in Wasser restlos, höchstens mit einer schwachen Trübung lösen. Nun wird das Diazosulfat mit Wasser (300 ccm) zu einer dünnen Paste angerührt, um es, wie bereits in der Einleitung erwähnt, nach der Sandmeyerschen Reaktion in das Cyanid überzuführen. Damit man das 1—4-Aminoanthrachinoncyanid frei von Kupferverbindungen erhält, muß man mit einem großen Überschuß an Cyankali arbeiten. Für die angegebenen Mengenverhältnisse löst man 50 g Kupfersulfat in 300 ccm Wasser unter Erhitzen in einer geräumigen Kasserole auf und fügt unter fortwährendem Erwärmen allmählich eine Lösung von 82 g Cyankali (die 7fache Menge der Theorie auf Diaminoanthrachinon berechnet) in 200 ccm Wasser hinzu. Bei etwa 30° trägt man in diese Kupfercyanürlösung die Diazosulfatpaste im Verlaufe einer halben Stunde ein, wobei die Hauptreaktion sich vollzieht. Dann wird 10 Minuten mit Dampf stark erhitzt, das Produkt noch heiß abgepreßt und mit einigen Litern heißem Wasser nachgewaschen. Die Ausbeute des schwarzvioletten 1—4-Aminoanthrachinocyanids konnte bis zu 94% der Theorie gesteigert werden. Alle Ver-

suche, es kristallisiert zu erhalten, mißlangen. Es ist in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht, in Ligroin aber unlöslich, während beim Sublimieren Zersetzung eintritt.

Darstellung der 1—4-Aminoanthrachinoncarbonsäure aus 1—4-Aminocyananthrachinon.



Um aus dem Aminoanthrachinoncyanid die entsprechende Carbonsäure zu erhalten, wurden zahlreiche Verseifungsmethoden durchgeführt, auch die in der D.R.-Patentanmeldung von F. Ullmann (U. 3733 IV/12 o. l.) angegebene, wonach man auf 5 Teile Cyanid 40 Teile Schwefelsäure und 12 Teile Wasser verwenden soll. Gerade die letztere versagte bei 1—4-Aminocyanid vollständig. Am besten bewährte sich folgendes Verfahren: Man verrührt fein gepulvertes Cyanid (45 g) in einer 10%igen Sodalösung (250 ccm) und erhitzt diese Mischung im Druckkessel 8 Stunden lang auf 140—150°. Hierauf filtriert man die wieder erwärmte dunkelrote Lösung des Natriumsalzes der 1—4-Aminoanthrachinoncarbonsäure und zieht den Rückstand mehrmals mit heißem Wasser aus (im ganzen 1,3 l). Die Filtrate werden vereinigt und um die freie Carbonsäure auszu-

fällen mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach längerem Stehen wird der hellrote Niederschlag abgesaugt und mit wenig Wasser nachgewaschen. So gewinnt man die Säure in einer Ausbeute von 35 % der Theorie. Sie ist in fast allen organischen Solventien mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht, das Bariumsalz und die freie Säure sehr schwer und das Quecksilbersalz nahezu unlöslich. Kristallisiert erhält man die Substanz aus Wasser (ca. 1 : 3000), dem auf je einen Liter Wasser 5 ccm einer 10 %igen Salzsäure zugefügt sind. Um sie rein zu erhalten, muß man zu diesem unbequemen Lösungsmittel greifen. Ist sie es einmal, dann kann man sie in Form großer dunkelbrauner Nadeln aus verdünntem Eisessig gewinnen. Die Substanz schmilzt unter starkem Aufblähen bei 246—248°.

Analyse:

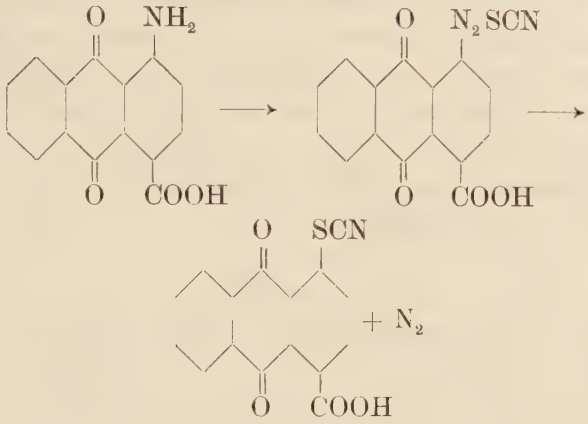
0,1495 g gaben 0,3711 g CO_2 und 0,0534 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_9O_4N$ (Mol.-Gew. 267,08)	
C 67,40 %.	67,70 %.
H 3,40 %.	4,00 %.

0,2594 g gaben 11,9 ccm Stickstoff bei 18° und 738 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 5,25 %	5,12 %.

Darstellung der 1—4-Rhodananthrachinoncarbonsäure aus 1—4-Aminoanthrachinoncarbonsäure.



1—4-Aminoanthrachinoncarbonsäure (2 g) wird in konzentrierter Schwefelsäure (24 ccm) gelöst. Hierzu wird bei Zimmertemperatur Nitrosylschwefelsäure gegeben (20 ccm gleich der dreifachen Menge der Theorie), die in 15 ccm 1 g Natriumnitrit enthält. Die klare braune Lösung läßt man 24 Stunden stehen, wobei sich die Farbe kaum ändert. Nun gießt man langsam auf Eis (130 g) und rührt festes Ammoniumsulfat (10 g) ein, wodurch sich das braungelbe Diazosulfat in Form kleiner Kristalle abscheidet. Diese saugt man ab, um sie von überschüssiger Schwefelsäure zu befreien, und löst sie dann in Wasser von 30—35° (0,5 l). Nach dem Filtrieren wird die goldgelbe Lösung, die noch sauer reagieren muß, um eine gute Ausbeute zu erhalten, mit einer konzentrierten Lösung von Rhodankali (3 g) versetzt. Nach einigen Minuten scheidet sich braungelbes Diazorhodanid ab. Nun erhitzt man langsam, beläßt

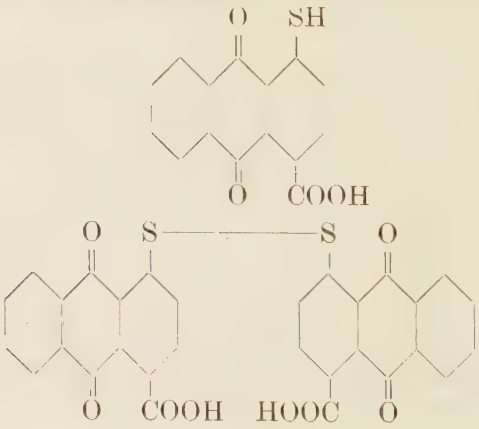
längere Zeit bei etwa 70° und kocht zuletzt noch kurz auf. Nach dem Abkühlen erhält man 1—4-Rhodananthrachinoncarbonsäure in Form gelber Nädelchen. Der Verlauf der Reaktion wurde bereits im theoretischen Teil näher besprochen. Die Substanz ergab sich in einer Ausbeute von etwa 86%. Durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol (1 g löst sich in ca. 25 ccm) gewinnt man sie mit einem Verlust von ca. 50% in Form breiter graugelber Nadeln, die bei 280° verkohlen, aber schon vorher sich langsam zersetzen.

Analyse:

0,1206 g gaben 0,0902 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_7O_4SN$ (Mol.-Gew. 309,14).	
S 10,37%	10,28%.

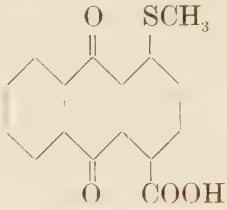
1—4-Merkaptananthrachinoncarbonsäure und 1—4-Disulfidanthrachinoncarbonsäure.



1—4-Rhodananthrachinoncarbonsäure (0,4 g) schlämmt man in einem Erlenmeyerkolben mit Alkohol (5 ccm) auf und versetzt mit einer 10%igen Lösung von alkoholischem Kali (8 ccm) zum Zweck der Verseifung. Man kocht etwa 5 Minuten, wodurch die blauviolette Lösung des Merkaptides erhalten wird. Säuert man mit Salzsäure nach dem Verdünnen mit Wasser an, so bekommt man, wie bereits in der Einleitung erwähnt, das Merkaptan, das jedoch zum größten Teile mit braungelber Farbe gelöst bleibt. Schon der Sauerstoff der Luft oxydiert es sehr rasch zum Disulfid.

Um das Disulfid der Anthrachinoncarbonsäure zu erhalten, verdünnt man die alkalische Lösung des Merkaptides mit Wasser (100 ccm) und leitet einige Stunden bei einer Temperatur von etwa 90° Luft hindurch. Die violette Farbe verschwindet bald und macht einer rotbraunen Platz, die, wenn die Lösung kalt ist, häufig einen grünlichen Schimmer zeigt. Die freie Carbonsäure des Disulfides gewinnt man erst nach dem Zugeben von Salzsäure in Form eines gelben Niederschlages mit einer Ausbeute von nur etwa 30%. Diese Substanz ist leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, schwer in Alkohol und Xylol, konnte aber aus keinem Lösungsmittel kristallisiert erhalten werden. Um mit ihr eine Ausfärbung auf Wolle zu machen, verfährt man folgendermaßen: Man verseift das Rhodanid, wie oben angegeben, verdünnt mit heißem Wasser, wobei sich alles sehr leicht löst, und säuert mit Essigsäure schwach an. Nun trägt man bei nicht zu hoher Temperatur die gut durchfeuchtete Wolle ein und erhitzt allmählich zum Sieden. Nach längerem Kochen erhält man eine gelbbraune Ausfärbung des Disulfides.

1-Thiomethyläther der 4-Anthrachinoncarbonsäure.



1—4-Rhodananthrachinoncarbonsäure (0,5 g) wird wie oben angegeben in einem größeren Kolben verseift, wobei aber zu langes Sieden vermieden werden muß. Man verdünnt rasch mit heißem Wasser (50 ccm), wodurch alles gelöst wird, und trägt Jodmethyl (0,3 g; Theorie: 0,25 g) mit Alkohol (5 ccm) gemischt ein. Schüttelt man einige Minuten in der Wärme, so erhält man eine klare, braune Lösung. Noch warm säuert man mit Salzsäure an, wodurch die freie Carbonsäure des Äthers in Form gelber Nädelchen ausgefällt wird. Nach längerem Stehen saugt man sie ab und erhält sie so in fast quantitativer Ausbeute. Das Umkristallisieren machte einige Schwierigkeiten. Diese wurden dadurch behoben, daß die Substanz in 50%igem Alkohol (0,5 l) gelöst und die Lösung langsam eingedampft wurde. Man gewinnt so ziemlich reine, gelbrote, breite Nadeln mit einem Schmelzpunkt, der bei 277—278° liegt. Die Substanz ist leicht in Nitrobenzol und schwer in Xylol löslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist violett und die Ausfärbung auf Wolle orange.

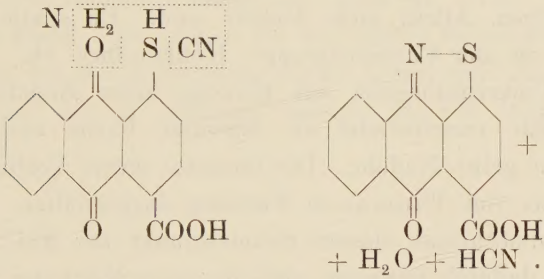
Analyse:

0,1275 g gaben 0,0967 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{10}O_4S$ (Mol.-Gew. 298,15)	
S 10,76%	10,42%.

Darstellung des Thiazols aus 1—4-Rhodananthrachinoncarbonsäure.

Wenn man im Bombenrohr 1—4-Rhodananthrachinoncarbonsäure mit Ammoniak nicht zu hoch erhitzt, so entsteht ein Thiazolderivat, und zwar verläuft die Reaktion folgendermaßen:



Gepulverte 1—4-Rhodananthrachinoncarbonsäure (0,5 g) wurde mit Wasser (8 ccm) und konzentriertem Ammoniak (4 ccm) schwach erwärmt in eine Bombenröhre gebracht und drei Stunden auf 110—115° erhitzt. Während dieser Zeit verläuft die Reaktion in dem oben angegebenen Sinne. Man filtriert die dunkle Lösung und säuert sie in der Siedehitze mit konzentrierter Salzsäure an, wodurch die Thiazolcarbonsäure in Form gelber Nädelchen ausgefällt wird. Die Ausbeute beläuft sich auf nahezu 90% der Theorie. Die Substanz ist in Benzol, Xylol und Alkohol schwer, leichter in Nitrobenzol löslich, jedoch ohne nennenswerten Unterschied in der Wärme gegenüber den kalten Lösungs-

mitteln. Deswegen wurde sie (0,4 g) zum Zweck der Reinigung in einer Mischung von Wasser (25 ccm), Alkohol (5 ccm) und konzentriertem Ammoniak (0,5 ccm) gelöst und nach dem Filtrieren in der Siedehitze wieder mit konzentrierter Salzsäure ausgefällt. Hierbei hat man einen nur geringen Verlust. Die mikroskopisch kleinen gelben Nadeln zeigen einen Schmelzpunkt, der bei 260° liegt, aber ziemlich unscharf ist.

Erhitzt man 1—4-Rhodananthrachinoncarbonsäure mit konzentriertem Ammoniak im Bombenrohr auf 135 bis 140°, so erhält man lange schwarze Nadeln, die in wässerigem Alkali nicht löslich sind. Es spaltet sich dann an der Carboxylgruppe Kohlensäure ab. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig unter Zugabe von Tierkohle verschwindet die schwarze Farbe und man gewinnt gelbe Nadeln. Die Identität dieser Verbindung mit dem von Thomas in Freiburg dargestellten 1-Anthrachinonthiazol, dessen Schmelzpunkt bei 221° liegt, wurde dadurch bewiesen, daß bei einer Mischung beider Substanzen keine Schmelzpunkterniedrigung eintrat.

Analyse der Säure:

0,2374 g gaben 11,0 ccm Stickstoff bei 24° und 742 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_7O_3NS$ (Mol.-Gew. 281,14).	
N 4,98%	5,04%

0,1372 g gaben 0,1106 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 11,41%	11,07%.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gattermann, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für die äußerst liebenswürdige Leitung bei der Anfertigung dieser Arbeit und das rege Interesse, das er jederzeit meinen Studien entgegenbrachte.